

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-105704
(43)Date of publication of application : 27.04.1993

(51)Int.CI. C08F 2/44

(21)Application number : 03-269378 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD
(22)Date of filing : 17.10.1991 (72)Inventor : HARADA NOBUYUKI
OKAMOTO KOICHI
KOBAYASHI HIROYA
SHIMOMURA TADAO

(54) PRODUCTION OF HYDROSCOPIC RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin for drying agent, being free from liquid sag in moisture absorption, excellent in moisture absorption rate and moisture absorption amount, capable of repeatedly using by drying, by polymerizing a component containing a water-soluble unsaturated monomer and a crosslinking agent in the presence of a deliquescent inorganic salt.

CONSTITUTION: A component containing a water soluble unsaturated monomer (e.g. sodium acrylate) and a crosslinking agent (e.g. methylenebisacryl amide) is charged into an aqueous medium in an openable closed vessel together with a deliquescent inorganic salt and the liquid temperature is kept at 35° C under a nitrogen atmosphere. Then, a 3% aqueous solution of ammonium presulfate and 0.3% aqueous solution of L-ascorbic acid are added thereto to initiate polymerization and aging is carried out at 80° C for 1hr and the resultant gel-like polymer is taken out and dried in a hot air drier kept at 150° C and pulverized into 10-50mesh particle size to provide the objective hygroscopic resin free from liquid sag even in moisture absorption and capable of highly exhibiting hygroscopic property.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3187478

[Date of registration] 11.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-105704

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl.⁵

C 08 F 2/44

識別記号

MCQ

序内整理番号

7442-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号

特願平3-269378

(22)出願日

平成3年(1991)10月17日

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 原田 信幸

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

(72)発明者 岡本 功一

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

(72)発明者 小林 博也

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 吸湿性樹脂の製法

(57)【要約】

【目的】吸湿時にも液ダレがなく、高度に吸湿性を發揮する吸湿性樹脂の製法を提供することにある。

【構成】水溶性不飽和単量体および架橋剤を含んでなる成分を潮解性無機塩の存在下に重合することを特徴とする吸湿性樹脂の製法により上記目的は達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性不飽和単量体および架橋剤を含んでなる成分を潮解性無機塩の存在下に重合することを特徴とする吸湿性樹脂の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、吸湿性樹脂の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、吸湿性を有する物質として塩化カルシウム、シリカゲル等の無機化合物が利用されている。中でも塩化カルシウムは安価で吸湿能力が大きいために広く使用されている。しかしながら、塩化カルシウムは吸湿により液状化するため、こぼれたり他のものを汚損したりして不都合なことが多かった。

【0003】 一方ではいわゆる吸水性樹脂に代表される有機系の吸湿剤も提案されているが、このものはなる程吸水性は高いものの低湿度雰囲気における吸湿性は満足ゆくものではなく、例えば乾燥剤としては利用できなかった。

【0004】 更に最近では粉末状の吸水性樹脂や水溶性樹脂と塩化カルシウム粉末を混合するといった方法も提案されているが、前者は吸湿速度が遅く、後者は液ダレが起こるといった問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点を解決するものである。従って、本発明の目的は、液ダレがなく、吸湿特性に優れた吸湿性樹脂を容易に製造する方法を提供することにある。

【0006】

【問題点を解決するための手段及び作用】 本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、潮解性無機塩の存在下に架橋剤を含む水溶性不飽和単量体を重合することにより、上記目的にかなう新規な吸湿性樹脂を製造できることを見出し本発明に到達した。

【0007】 即ち本発明は、水溶性不飽和単量体および架橋剤を含んでなる成分を潮解性無機塩の存在下に重合することを特徴とする吸湿性樹脂の製法である。

【0008】 本発明で用いられる水溶性不飽和単量体としては、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基を有する単量体；(メタ)アクリル酸ナトリウム塩、(メタ)アクリル酸カリウム塩、(メタ)アクリル酸アンモニウム塩、マレイン酸ナトリウム塩等の塩の形のカルボキシル基を有する単量体；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸スルホプロピル等のスルホン酸基を有する単量体；ビニルスルホン酸ナトリウム塩、ビニルスルホン酸メチルアミン塩、(メタ)アクリル酸スルホプロピルナトリウム塩等のスルホン酸塩を有する単量体；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等

の水酸基を有する単量体；(メタ)アクリル酸エチレングリコールモノメチルエーテル、(メタ)アクリル酸トリオキシエチレングリコール等のエーテル基を有する単量体；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル等のアミノ基を有する単量体；N, N'-ジメチルアクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルビロリドン、N-メチロール化アクリルアミド等のアミド基を有する単量体；N, N', N"-トリメチル-N-(メタ)アクリロイロキシエチルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩基を有する単量体等を挙げることができる。好ましくは(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基を有する単量体；(メタ)アクリル酸ナトリウム塩、(メタ)アクリル酸カリウム塩、(メタ)アクリル酸アンモニウム塩、マレイン酸ナトリウム塩等の塩の形のカルボキシル基を有する単量体；N, N'-ジメチルアクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルビロリドン、N-メチロール化アクリルアミド等のアミド基を有する単量体；スルホン酸(塩)基を有する単量体である。

【0009】 架橋剤としては、エチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール等のポリオール類のジまたはトリー(メタ)アクリル酸エステル類；前記ポリオール類とマレイン酸等の不飽和酸類とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類；N, N-メチレン-ビスアクリルアミド等のビスアクリルアミド類；テトラアリロキシエタン、トリアリルアミン、アリル化セルロース等のアリル化合物類；ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるジーまたはトリー(メタ)アクリル酸エステル類等が挙げられるが、場合によってはメチロール化(メタ)アクリルアミド、グリオキザール、エチレングリコール、エチレングリコールジグリシジルエーテル等の二官能性化合物や水酸化カルシウム等も使用できる。好ましくは前記水溶性不飽和単量体と共に重合可能な少なくとも2個の重合性二重結合を有する架橋剤である。

【0010】 本発明において使用される潮解性無機塩とは、その飽和水溶液の水蒸気圧が大気の水蒸気分圧よりも小さい無機の塩をさし、具体的にはカルシウム、マグネシウム、リチウム、亜鉛、アルミニウム、ズズなどの塩化物、臭化物、ヨウ化物等のハロゲン化物を挙げることができる。中でも価格、吸湿能力の点から塩化マグネシウム、塩化カルシウムが好適に使用できる。

【0011】 本発明における水溶性不飽和単量体、架橋剤、潮解性無機塩の組成は特に限定されるものではないが、水溶性不飽和単量体と架橋剤と潮解性無機塩の重量割合は、水溶性不飽和単量体100に対して架橋剤は0.0001~10、潮解性無機塩は10~1000の範囲が好ましい。

【0012】潮解性無機塩の存在下に水溶性不飽和单量体および架橋剤を含む成分を重合せしめる方法は、前記水溶性不飽和单量体の重合に関し從来から知られているいかなる方法でもよく、例えば放射線、電子線、紫外線等を照射する方法；過酸化水素、過硫酸アンモニウム等のラジカル重合開始剤を用いて重合させる方法等が挙げられる。放射線、電子線、紫外線等を照射し重合させる方法は通常の方法でよい。またラジカル重合開始剤を用いて重合させる方法も特に限定されず、例えば温度は、用いる開始剤の種類によって異なるが、通常10～15℃、好ましくは20～100℃でよい。開始剂量も通常でよく、レドックス系の重合開始剤も使用できる。

【0013】本発明における重合は必要であれば溶媒の存在下に行なうことができる。重合溶媒としては、例えば水；メタノール、エタノール、アセトン等の親水性有機溶媒およびこれらの混合物を挙げることができる。

【0014】本発明においては、吸湿性樹脂製品の形態は特に制限されず、例えば重合して得られた反応生成物を乾燥・粉碎して製品とすることができる。場合によっては粉碎や乾燥工程を経ることなく吸湿性樹脂とすることもできる。更に、必要により分級を行って希望の粒度に調整することも可能である。また場合によっては、パルプ、合成繊維等の繊維状物；消臭剤；防腐・防カビ剤；芳香剤；着色剤；シリカ、活性炭等の無機質粉末等を重合時に或いは重合後に添加して本発明の吸湿性樹脂とすることもできる。得られた吸湿性樹脂は紙の間に挟持したり、透湿性のフィルムで包装したり、箱や袋の中に入れて使用することも可能である。

【0015】本発明の方法で得られた吸湿性樹脂は、居室、押入れ、ゲタ箱、靴の中、ロッカーの中等、除湿したい場所で有效地に使用できる。又、架橋剤存在下に重合を行っているので著しく吸湿速度が早いという特徴も有している。優れた吸湿能力を有しているのみならず、吸湿後にも液状化する心配がないので例えば、のり、せんべい等吸湿を嫌って密閉容器に販売されている商品、発鏡を嫌う機器類の梱包等、從来シリカゲルを使用していた食品や工業用品類に使用して、より強力な効果を発揮するものである。更に本発明の吸湿性樹脂は、吸湿後も乾燥することにより初期の吸湿能力を失うことなく繰り返し使用可能である。

【0016】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例および比較例中の部および%は重量による。

【0017】

【実施例1】37%アクリル酸ナトリウム水溶液360部、アクリル酸34部、メチレンビスアクリルアミド0.03部、37%塩化マグネシウム水溶液450部を開閉可能な密閉容器に仕込み、窒素雰囲気下で液温を35℃とした後、3%過硫酸アンモニウム水溶液30部および0.3%1-アスコルビン酸水溶液25部を添加し

て重合を開始させた。80℃で熟成を1時間行った後、ゲル状重合体を取り出して150℃の熱風乾燥機中で乾燥を行い、10～50メッシュの粒度に粉碎して本発明の吸湿性樹脂(1)を得た。

【0018】

【実施例2】実施例1において粉碎条件以外は実施例1と同様に操作を行い、粉碎条件を変更して50～100メッシュの粒度に調整したものを本発明の吸湿性樹脂(2)とした。

【0019】

【実施例3】40%の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム水溶液130部、37%塩化カルシウム水溶液280部、メチレンビスアクリルアミド0.2部を重合容器に仕込み、窒素雰囲気下で液温を25℃とした後、1%過酸化水素水溶液10部、0.04%1-アスコルビン酸水溶液10部および3%2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩水溶液10部を添加して重合を開始させた。90℃で熟成を2時間行った後、ゲル状重合体を取り出して120℃の熱風乾燥機中で乾燥を行い、20～100メッシュの粒度に粉碎して本発明の吸湿性樹脂(3)とした。

【0020】

【比較例1】市販ポリアクリル酸ナトリウム粉末(商品名:アクアリックH、(株)日本触媒製)50部および塩化マグネシウム50部を混合して比較吸湿剤(1)とした。

【0021】

【比較例2】市販吸水性樹脂(商品名:スミカゲルS-50、住友化学工業(株)製)50部および塩化マグネシウム50部を混合して比較吸湿剤(2)とした。

【0022】

【実施例4】実施例1および実施例2で得られた本発明の吸湿性樹脂(1)および(2)を1.5gずつそれぞれ500mlのガラス容器に入れ、25℃、相対湿度90%の恒温恒湿槽に放置して重量増加量を経時的に測定して吸湿量を調べた。この結果および10時間後の吸湿状態を表1に示す。なお比較として、比較例1、2の比較吸湿剤を同量使用した場合の結果、およびブランクとして塩化マグネシウム、市販吸水性樹脂およびシリカゲルのみの場合の結果も表1に併記した。表1から明らかな様に本発明の吸湿性樹脂は吸湿速度・吸湿量に優れ、また吸湿後の液ダレがない。

【0023】

【実施例5】実施例1および実施例3で得られた本発明の吸湿性樹脂(1)および(3)を1gずつそれぞれ1000mlの密閉可能なガラス容器に入れ、蓋をして25℃における容器内の相対湿度を経時的に測定して乾燥剤としての効果を調べた。ブランクとしてシリカゲルを用いて比較した。結果を表2に示した。本発明の吸湿性樹脂はシリカゲルよりも良好な脱湿(乾燥)効果を示し

た。

【0024】

*【表1】

*

	吸湿量(g)			粒子の 状態
	1時間後	2時間後	10時間後	
実施例1	0.78	1.20	2.42	固体
実施例2	0.72	1.15	2.31	固体
比較例1	0.27	0.37	1.68	固体
比較例2	0.75	1.13	1.66	液状
シリカゲル	0.66	0.75	0.76	固体
塩化マグネシウム	0.89	1.18	2.56	液状
市販吸水性樹脂	0.39	0.57	1.64	固体

【0025】

【表2】

	ガラス容器内の相対湿度(%RH)				
	0分後	5分後	10分後	30分後	60分後
実施例1	53	15	0	0	0
実施例3	51	16	0	0	0
シリカゲル	53	39	29	22	16

【0026】

【発明の効果】本発明は、水溶性不飽和単量体および架橋剤を含んでなる成分を潮解性無機塩の存在下に重合す

ることを特徴とする吸湿性樹脂の製法である。本発明の方法により液ダレがなく、吸湿速度・吸湿量に優れた吸湿性樹脂を容易に製造することが可能となった。したが

って本発明の方法によれば、以下の特徴を有する吸湿性樹脂を簡便かつ安価に製造できる。

【0027】(1)重合時に架橋剤および潮解性無機塩が存在することにより、得られた吸湿性樹脂は単なる混合物に比べて吸湿量、吸湿速度にすぐれる。

【0028】(2)吸湿しても液状化することなく、水

分を保持できる。

【0029】(3)低湿度雰囲気下での吸湿量が多く、乾燥剤としても使用できる。

【0030】(4)乾燥することにより繰り返し使用でき、その際の吸湿能力の低下がない。

フロントページの続き

(72)発明者 下村 忠生

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)